Die

Lösungswärme einiger Salze in Wasser von 0°.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

der

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

genehmigt

und

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

Öffentlich zu vertheidigen

am 19. März 1892

von

Reinhold Scholz

aus Polnisch-Breile.

OPPONENTEN:

Herr Dr. phil. J. Franke.
- Dr. med. P. Helbig.
- Th. Nitschke, Versicherungsbeamter.

BERLIN.

Buchdruckerei von Funcke & Naeter
Köpenicker Strasse 114.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0029

A. Experimenteller Teil.

I. Einleitung.

Für die Thermodynamik ist die Kenntnis der Lösungswärmen von Salzen von grossem Interesse. Genauere Messungen derselben stellte zuerst Person[1]) an, indem er die Abhängigkeit der Lösungswärme einiger Salze in Wasser von der Temperatur, bei welcher er die Lösung der Salze vornahm, bestimmte. Seine Beobachtungen führten ihn zu der Formel:

$$\lambda_1 = \lambda_2 + \left(\frac{c+p}{p+1} - k\right)(p+1)(t_2 - t_1),$$

worin λ_1 und λ_2 die Wärmemengen sind, welche absorbirt werden, wenn 1 g Salz in p g Wasser bei der Temperatur t_1 bezw. t_2 gelöst wird, und c und k die specifischen Wärmen des Salzes bezw. der Lösung bezeichnen.

Die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration der Lösung untersuchte Winkelmann[2]) sehr eingehend an sechs Salzen und stellte sie durch Interpolationsformeln dar.

Hauptsächlich um den Einfluss der molecularen Zusammensetzung der Salze auf ihre Lösungswärme kennen zu lernen,

[1]) Person, Ann. de chim. et de phys. 3. Serie 33.
[2]) Winkelmann, Pogg. Ann. Bd. 149 p. 1.

bestimmte Thomsen[1]) die Lösungswärme einer grossen Anzahl von Salzen bei Zimmertemperatur.

So genau und sorgfältig an sich die erwähnten Beobachtungen ausgeführt sind, so haben sie doch den Nachteil, dass nicht die gesuchten Wärmemengen selbst, sondern die durch den Auflösungsprocess hervorgerufenen Temperaturänderungen gemessen und aus diesen erst die Lösungswärmen berechnet wurden. Zu dieser Berechnung ist die genaue Kenntnis der specifischen Wärme des Wassers und der Lösung erforderlich. Diese sind wohl vielfach untersucht, aber meist sehr abweichend von einander bestimmt worden, so dass die mit ihrer Hilfe berechneten Wärmemengen nicht die Sicherheit gewähren, welche für die theoretischen Untersuchungen verlangt wird.

Eine Möglichkeit, die Wärmemengen, welche beim Lösen eines Salzes auftreten, direct zu messen, bietet das Eiscalorimeter von Bunsen, indem man die Lösung im Calorimeter selbst vor sich gehen lässt. Allerdings kann mit diesem Apparat nicht die Frage nach der Abhängigkeit der Lösungswärmen von der Temperatur beantwortet werden, wohl aber diejenige nach der Abhängigkeit von der Concentration. Da das Eiscalorimeter kleine Wärmemengen mit Genauigkeit zu messen gestattet, so war insbesondere die Möglichkeit gegeben, zu untersuchen, bei welchen Graden der Verdünnung die Lösungswärme constant, also die Verdünnungswärmen null werden.

Diese Frage zu entscheiden ist gerade jetzt von erhöhtem Interesse; denn die Theorie van't Hoff's über den

[1]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen.

osmotischen Druck von Salzlösungen gilt nur für solche Verdünnungen, bei denen die Verdünnungswärmen null sind. Die Anregung zu Versuchen nach dieser Richtung hin verdanke ich Herrn Professor Dieterici. Es sei mir gestattet, ihm sowie Herrn Professor Kundt hier für die Unterstützung, die sie mir vielfach bei meinen Untersuchungen zu Teil werden liessen, den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Universität zu Berlin unter Leitung des Herrn Professor Kundt im Wintersemester 1889/90 ausgeführt.

Nach Abschluss meiner Beobachtungen veröffentlichte Herr Staub[1]) seine Untersuchungen über Lösungswärmen von drei Salzen nach der Eiscalorimetermethode.

II. Versuchsapparat.

Die Ausführung der Versuche geschah mittelst eines Eiscalorimeters, das im allgemeinen die von Bunsen angegebene Form hatte, dessen Abmessungen jedoch möglichst vergrössert wurden. Das innere Glasgefäss A, zur Aufnahme der Salzlösung, hatte einen lichten Durchmesser von 2,5 cm und war etwa 22 cm tief in den äusseren Glascylinder B von 6 cm Weite eingeschmolzen.

Das in den äusseren Cylinder B eingebrachte destillirte Wasser wurde durch längeres Kochen möglichst luftfrei gemacht und nach aussen hin durch gut gereinigtes Quecksilber abgeschlossen. Der das Gefäss A umschliessende Eismantel wurde in der Weise erzeugt, dass in A feste Kohlen-

[1]) G. Staub, Inaug. Diss., Zürich 1890.

säure in Aether unter stetigem Rühren verdampft wurde. Dies gibt eine überall gleichmässige Stärke des Eismantels.

Das so vorgerichtete Calorimeter wurde nach der verbesserten Schuller und Wartha'schen[1]) Methode in ein Glasgefäss mit destillirtem Wasser gestellt, das vorher an den Wänden des Gefässes zum Gefrieren gebracht worden war und mit zerkleinertem, aus destillirtem Wasser hergestelltem Eise überschüttet wurde. Ein gut schliessender Zinkdeckel schützte das Ganze vor fremden Beimischungen.

Das Glasgefäss mit dem destillirten Wasser befand sich in einem Zinkkasten und war von allen Seiten sorgfältig mit Eis bepackt. Zur Erhaltung einer möglichst constanten und niedrigen äusseren Temperatur wurde der soweit fertig gestellte Messapparat in einem Eisspinde untergebracht. In den dünnen, mit Quecksilber gefüllten Schenkel des Cylinders *B* wurde mittelst eines guten Schliffs eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre *a* fest eingefügt und die Verbindungsstelle mit Quecksilberdichtung versehen. Das andere, freie Ende der Röhre *a* war in eine Saugspitze mit birnenförmiger Erweiterung verwandelt worden. Nach dem Einsetzen der Röhre *a* wurde der Eismantel um *A* so lange mittelst einer Kältemischung verstärkt, bis Quecksilber aus dem Calorimeter durch *a* hindurch aus der Saugspitze heraustrat. Alsdann wurde ein enges Glasgefäss mit gereinigtem Quecksilber unter die Saugspitze gesetzt, so dass letztere vollständig in das Quecksilber eintauchte. Einige Zeit nach dem Herausnehmen der Kältemischung ergab sich durch halbstündliches Wechseln und Wägen unter die Saugspitze gesetzter Quecksilber-

[1]) Schuller u. Wartha Wied. Ann. Bd. 2.

fläschchen, dass die Bewegung des Quecksilbers in der Röhre *a* stationär geworden war und halbstündlich 9,8—11,1 mg Quecksilber eingesogen wurden, also ein mässiges Abtauen des Eismantels im Calorimeter stattfand. Um dasselbe zu verringern, wurde die Saugspitze tiefer gelegt[1]) und dadurch das Einsaugen von Quecksilber auf halbstündlich 4 mg herabgesetzt. Die Schwankungen waren jetzt noch kleiner wie vorher und das Calorimeter zu genauen Messungen geeignet.

III. Versuchsanordnung.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Eine gewogene Quantität reinen Wassers wurde nahezu auf 0^0 abgekühlt und in das vorher gut gereinigte und getrocknete Glasgefäss *A* gebracht. Hierauf wurde an einem dünnen Seidenfaden ein Gläschen mit einer bestimmten Menge des zu lösenden Salzes in das Glasgefäss *A* und zum Teil in das darin befindliche Wasser hinabgesenkt. Der Seidenfaden sowie ein Rührer wurden durch zwei durchlochte Pfropfen, mit denen *A* und die darüber befindliche Oeffnung im Zinkdeckel verschlossen wurden, hindurchgeführt und festgeklemmt. Mit dem Lösen des Salzes im Wasser wurde so lange gewartet, bis beides sowie Glas und Rührer die Temperatur 0^0 angenommen hatten, was meist schon nach einer halben Stunde der Fall war und durch Quecksilberwägung genau festgestellt werden konnte. Sobald der Temperaturausgleich im Innern des Calorimeters stattgefunden hatte, wurde mittelst des Rührers das Gläschen mit dem Salz ins Wasser hinab-

[1]) Dieterici, Wied. Ann. Bd. 33 p. 417.

gedrückt, und das Lösen und gleichmässige Verteilen des Salzes im Wasser durch Rühren mit dem Rührer und Heben und Senken des Gläschens am Seidenfaden beschleunigt. Gewöhnlich war schon nach 20—30 Minuten das Lösen vollendet und der Wärmeaustausch im Calorimeter erfolgt.

Das Gewicht des als Lösungsmittel benutzten Wassers wurde auf 0,1 g genau bestimmt; nur bei concentrirteren Lösungen war eine sorgfältigere Bestimmung erforderlich.

Die acht untersuchten Salze wurden vor dem Gebrauch pulverisirt und im Trockenkasten eine halbe Stunde lang auf 125° erhitzt mit Ausnahme von $CuSO_4 + 5H_2O$, welches zwischen Fliesspapier getrocknet wurde.

Als Rührer diente ein Glasfaden von etwa 1 mm Durchmesser, an dessen einem Ende ein kreisrundes Platinblech von 0,8 cm Radius senkrecht zur Axe des Glasfadens befestigt war. Das Rühren geschah immer in möglichst gleicher Weise. Die dadurch dem Calorimeter zugeführte Wärme wurde durch besondere Versuche gemessen und bedingte für die einzelnen Messungen je nach der Dauer des Rührens eine Correction von 2—10 mg Quecksilber bei einem Temperaturunterschied von 2—4° zwischen der Luft im Calorimeter und der im Zimmer.

Bei concentrirteren Lösungen wurde die Lösungswärme nicht direct gemessen, sondern die beim Verdünnen der betreffenden Lösung auftretende Wärmeabsorption, und aus ihr und der bekannten Lösungswärme der verdünnten Lösung die der concentrirteren berechnet. Es geschah dies deshalb, weil einerseits bei nahezu gesättigten Lösungen das vollständige Auflösen des Salzes nur sehr langsam erfolgt und andererseits durch die bedeutende Wärmeabsorption der Eismantel

um A zu sehr verstärkt worden wäre. Durch vergleichende Versuche zeigte es sich überdies, dass die so berechnete Lösungswärme mit der direct gemessenen gut übereinstimmte. Bezeichnet L_1 die durch vierfache Verdünnung gefundene Lösungswärme und L die direct gemessene, so ist, wie aus Tabelle I und IX hervorgeht, für Normallösung von Na Cl

$$L_1 = 27{,}02 \text{ cal.},$$
$$L = 27{,}13 \text{ cal.},$$

für vierfache Normallösung

$$L_1 = 13{,}15 \text{ cal.},$$
$$L = 13{,}18 \text{ cal.}$$

Die Ausführung der Versuche geschah in derselben Weise, wie bei den Lösungswärmen, nur dass an Stelle des Salzes im Fläschchen eine gewogene Menge Salzlösung von der Concentration trat, für die die Lösungswärme bestimmt werden sollte.

Das was wir als Lösungswärme bezeichnen und allein messen können, ist die Wärmemenge, welche Salz und Wasser von gleicher Temperatur während des Lösungsprocesses oder nach demselben von den sie umgebenden Körpern aufnehmen oder an sie abgeben müssen, damit die Lösung dieselbe Temperatur besitze, wie vorher Salz und Wasser. Bei den acht von mir untersuchten Salzen wird zum Lösen in Wasser von 0^0 Wärme verbraucht. Den durch den Lösungsprocess im Calorimeter eintretenden Wärmeverbrauch liefert die am Eismantel befindliche Wasserschicht, indem sie zum Gefrieren gebracht wird. Als Eis nimmt sie einen grösseren Raum ein wie vorher und treibt eine entsprechende Quecksilbermenge durch die Saugspitze in das untergesetzte, gewogene Quecksilberfläschchen. Das Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers

gibt uns das in Eis umgesetzte Wasserquantum bezw. die dadurch frei gewordene und an die Lösung abgegebene Wärmemenge. Ueber die Beziehung zwischen ihr und der ausgeflossenen Quecksilbermenge geben uns die Beobachtungen von Bunsen[1]), Schuller und Wartha[2]) und Velten[3]) Aufschluss. Nimmt man als Wärmeeinheit die mittlere Gramm-Calorie an, d. h. den hundertsten Teil derjenigen Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 g Wasser von 0^0 auf 100^0 zu erwärmen, so entspricht der Zufuhr einer Wärmeeinheit an das Calorimeter ein Einsaugen von

15,41 mg *Hg* nach Bunsen,
15,44 „ *Hg* „ Schuller u. Wartha,
15,47 „ *Hg* „ Velten.

Der Mittelwert aus diesen Zahlen, 15,44 mg *Hg*, ist bei den folgenden Berechnungen der Lösungswärmen als die einer Wärmeeinheit entsprechende Quecksilbermenge angenommen worden.

IV. Beobachtungen.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsresultate zusammengestellt. Es sei in Tabelle I—VIII:

w das Gewicht des zur Lösung des Salzes benutzten Wassers;

s das Gewicht des gelösten Salzes;

n der Salzgehalt der Lösung in Gramm-Aequivalenten

[1]) Bunsen, Pogg. Ann. Bd. 141. p. 1.
[2]) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. Bd. 2. p. 359.
[3]) Velten, Wied. Ann. Bd. 21. p. 31.

im Liter Wasser: das zur Berechnung von $n = \frac{1000 \cdot s}{A \cdot w}$ benutzte Aequivalentgewicht A ist neben der chemischen Formel des betreffenden Salzes angegeben:

Hg die beim Lösen des Salzes ausgeflossene Quecksilbermenge mit Einschluss der anzubringenden Correctionen:

q die *Hg* entsprechende Wärmemenge in mittleren Gramm-Calorien:

L die auf 1 g Salz berechnete Wärmemenge, die sogenannte Lösungswärme.

Die Tabellen IX—XVI enthalten die beim Verdünnen einer Lösung beobachteten Wärmeabsorptionen und die daraus berechneten Lösungswärmen:

s und q behalten die frühere Bedeutung;

w_1 sei die Wassermenge, in der s vor dem Hineinbringen ins Calorimeter gelöst wurde:

w_2 diejenige, mit der die Lösung im Calorimeter verdünnt wurde:

$$n_1 = \frac{1000 \cdot s}{A \cdot w_1};$$

$$n_2 = \frac{1000 \cdot s}{A\,(w_1 - w_2)};$$

Hg die beim Verdünnen der Lösung ausgeflossene Quecksilbermenge einschliesslich der anzubringenden Correctionen:

$$V = \frac{q}{s};$$

L_2 die dem Normalgehalt n_2 entsprechende, aus Tabelle I—VIII entnommene Lösungswärme;

$L_1 = L_2 - V$ die zu n_1 gehörige, gesuchte Lösungswärme.

Tabelle XVII gibt eine Zusammenstellung aller beobachteten Lösungswärmen, bezogen auf 1 g Salz.

I. Na Cl. $A = 58{,}5$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
70,0	0,2567	0,0627	128,8	8,34	32,5
70,0	0,2550	0,0623	131,1	8,49	33,3
70.0	0,2558	0,0625	128,6	8,33	32,6
70.0	0,2557	0,0624	133,9	8,67	33,9
		M = 0,0625			M = 33,07
70,0	0.5117	0,1250	261,3	16,93	33 08
70,0	0,5123	0,1251	264,9	17,16	33,49
70,0	0,5130	0,1253	263,5	17,07	33,27
70.0	0,5125	0,1252	262,3	17,00	33,18
		M = 0,1251			M = 33,25
70.0	1,023	0 2498	514,3	33,31	32,56
70.0	1,023	0,2498	516,5	33,45	32,70
70,0	1,026	0,2505	517,6	33,53	32,68
70,0	1,023	0,2498	514,6	33,33	32,58
70,0	1,026	0,2505	520,3	33,70	32 85
70,0	1,025	0,2503	512,3	33,18	32,37
		M = 0,2501			M = 32,62
70,0	2,049	0,5004	963,5	62,40	30,45
70.0	2,049	0,5004	969.7	62,80	30,65
70.0	2,050	0,5006	971.7	62,93	30,70
		M = 0,5005			M = 30,60
50.1	2.928	0,999	1221,9	79,14	27,03
49,7	2.908	1,0003	1217,8	78,87	27,16
49.7	2.907	1.000	1221,4	79,10	27,21
		M = 1,000			M = 27,13
49.7	5,816	2,00	1894.7	122,71	21,10
49.7	5,816	2,00	1890,3	122,43	21,05
49.7	5,814	2,00	1876,2	121,52	20,90
		M = 2,00			M = 21,02
20.4	4,804	4.025	978.1	63.35	13.19
20.7	4,810	3,972	980.6	63,51	13,20
20.6	4,811	3,992	979,8	63,46	13,19
		M = 3,996			M = 13,19

II. KCl. $A = 74{,}6$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49.7	0,2317	0,0625	257.4	16,67	71,94
49.7	0.2320	0,0626	255.3	16.53	71.25
		M = 0,0625			M = 71,59

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49 7	0,4655	0,1255	510,2	33,05	71,00
49,7	0,4650	0,1254	513,8	33,28	71,58
		M = 0,1254			M = 71,29
49,7	0,9290	0,2506	1014,2	65,69	70,71
49.7	0,9300	0,2508	1020,8	66,12	71,10
49.7	0,9294	0,2507	1014,9	65,73	70,72
		M = 0,2507			M = 70,84
49.7	1,8592	0,5015	1996,1	129,28	69,54
49,7	1,8603	0,5017	2000,0	129,53	69,63
		M = 0.5016			M = 69,58
49 7	3,720	1,003	3845,2	249,04	66,95
49.7	3,722	1,004	3844 8	249,01	66,90
49,7	3,719	1,003	3846,1	249,10	66,98
		M = 1.003			M = 66,94
20,1	2 985	1,992	2917 9	188,98	63,31
20,0	2 985	2,000	2906,5	188,25	63,07
		M = 1,996			M = 63,19

III. $NaNO_3$. $A = 84,9$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49,7	0,2640	0,0626	285,1	18,47	69,96
49,7	0,2644	0,0627	285,3	18,48	69,90
		M = 0,0626			M = 69,93
49.7	0,527	0,1249	556,5	36,04	68 38
49,7	0,528	0,1251	559,9	36,26	68,68
		M = 0,1250			M = 68,53
49,7	1,056	0,2502	1080,6	69,99	66,28
49,7	1,0562	0,2502	1086,7	70,39	66,65
		M = 0,2502			M = 66,46
25,0	2,123	1,000	1918,0	124,22	58,51
25,0	2,126	1,002	1935,9	125,38	58,98
		M = 1,001			M = 58,74

IV. KNO_3. $A = 100,9$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49,7	0,3162	0,0631	457,8	29.65	93,76
49,7	0,3173	0,0633	459,6	29,76	93,79
49,7	0,3168	0,0632	455,2	29.48	93,06
		M = 0,0632			M = 93,54

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49,7	0,633	0,1262	909,0	58,87	93,00
49,7	0,633	0,1262	908.5	58,84	92,95
		M = 0,1262			M = 92,97
49.7	1.267	0,2527	1772,0	114,76	90,58
49,7	1,2664	0,2526	1777,3	115,11	90,90
49,7	1,2656	0,2524	1768,1	114,51	90,48
49,7	1,266	0,2525	1776,3	115,05	90,88
		M = 0,2525			M = 90,71
49,7	2,533	0.5051	3421,5	221,60	87,49

V. $\frac{1}{2}$ ($CuSO_4 + 5\,H_2O$). $A = 124,4$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49,7	0,7740	0,1252	161,3	10,45	13,50
49.7	0,7735	0,1251	163,7	10,60	13,71
		M = 0,1251			M = 13,60
49,7	1,547	0,2502	319,6	20,70	13,38
49.7	1,546	0,2500	319,7	20,70	13,39
		M = 0,2501			M = 13,38
49.7	3,0965	0,5008	623,1	40,36	13,04
49.7	3,0953	0,5006	617,5	40,00	12,92
		M = 0,5007			M = 12.98
49.7	6.193	1,0016	1212,0	78,50	12,68
49,7	6,1915	1,0014	1204,7	78,03	12,60
		M = 1.0015			M = 12.64

VI. $\frac{1}{2}$ K_2SO_4. $A = 87,0$.

w	s	n	Hg	q	L
g	g		mg		
49,7	0.2701	0,0625	202,3	13,10	48,50
49.7	0,2703	0,0625	203,0	13,15	48,65
		M = 0.0625			M = 48,57
49.7	0,540	0,125	401,2	25,98	48,11
49.7	0.540	0,125	403,7	26,15	48,42
		M = 0,125			M = 48,26
49.7	1,0806	0,250	779,5	50,48	46,72
49,7	1,0792	0,250	788,4	51.06	47,32
49.7	1,079	0,250	785,1	50,85	47,13
		M = 0.250			M = 47,06

w g	*s* g	*n*	*Hg* mg	*q*	*L*
49,7	2,160	0,500	1507,4	97,63	45,20
49,7	2,160	0,500	1503,7	97,39	45,09
		M = 0,500			M = 45,14

VII. KJ. $A = 165,6$.

w g	*s* g	*n*	*Hg* mg	*q*	*L*
49,7	0,5140	0,0625	283,8	18,38	35,76
49,7	0,5136	0,0624	279,1	18,08	35,20
49,7	0,5135	0,0624	275,5	17,84	34,76
		M = 0,0624			M = 35,24
49,7	1,0285	0,125	561,6	36,38	35,38
49,7	1,0290	0,125	564,7	36,58	35,55
		M = 0,125			M = 35,46
49,7	2,0570	0,250	1105,2	71,58	34,80
49,7	2,0564	0,250	1106,6	71,67	34,85
		M = 0,250			M = 34,82
49,7	4,1155	0,5001	2148,4	139,14	33,81
49,7	4,1135	0,4999	2156,0	139,63	33,95
		M = 0,500			M = 33,88

VIII. KBr. $A = 118,8$.

w g	*s* g	*n*	*Hg* mg	*q*	*L*
49,7	0,3685	0,0624	277,3	17,96	48,73
49,7	0,3686		278,4	18,03	48,93
					M = 48,83
49,7	0,7385	0,1251	555,2	35,96	48,70
49,7	0,7383		557,8	36,13	48,94
					M = 48,82
49,7	1,4760	0,250	1108,7	71,81	48,65
49,7	1,4753		1111,4	71,98	48,79
					M = 48,72
49,7	2,953	0,500	2180,4	141,22	47,82
49,7	2,952		2163,1	140,10	47,46
					M = 47,64

IX. NaCl.

s g	w_1 g	w_2 g	n_1	n_2	Hg mg	q	V	L_2	L_1
1,871	7,993	23,77	4,001	1,007	402,7	26,08	13,94	27,09	13,15
0,880	15,01	45,03	1,002	0,2507	76,1	4,93	5,60	32,61	27,01
2,103	6,100	29,89	5,893	0,999	581,1	37,63	17.89	27,14	9,25
2,803	8,135	39,92	5 890	0,997	776,8	50,31	17.95	27,15	9,20
4,208	12,191	23.96	5,900	1,990	780,4	50,54	12.01	21,08	9,07
5,262	14,987	29,94	6,002	2,002	982,5	63,63	12.09	21,01	8,92
		M = 5,921						M =	9,11

X. KCl.

4,196	15,65	40,60	3,594	1,000	559,9	36,27	8,64	66,95	58,31
4,203	15,51	40,65	3,612	1,003	564,0	36,53	8,69	66.94	58,25
		M = 3,603						M =	58,28

XI. $NaNO_3$.

0,957	7,502	52,5	1,503	0,1879	184,9	11,98	12.52	67,40	54,88
0,958	7,527	52,5	1,500	0,1879	183,1	11,86	12.39	67,40	55,01
		M = 1,501						M =	54,94
4,075	12,02	36,0	3,994	1,000	977,4	63,31	15.54	58,75	43,21
4,075	11,99	36,0	4,004	1,000	981,5	63,57	15,60	58.75	43.15
		M = 3.999						M =	43,18
4,073	5.992	42,0	8,01	1,000	1474,1	95,47	23,44	58.75	35,31
4,072	6.020	42,0	7,97	1,000	1470,7	95,25	23,39	58,75	35.36
		M = 7.99						M =	35.33

XII. KNO_3.

0.764	15,0	45,0	0.505	0,126	64,5	4,18	5.47	92.97	87,50
1.274	12.53	37,5	1,008	0,2528	171,3	11,10	8.72	90,71	81,99
1,272	12,71	37.5	0,992	0,2524	170,9	11,07	8,70	90,71	82,01
		M = 1,000						M =	82,00
1,656	12,53	52,4	1,310	0,2528	292,3	18.93	11.43	90,71	79,28
1,657	12.55	52,5	1,309	0,2525	289,3	18,74	11.31	90,71	79,40
		M = 1,309						M =	79,34

XIII. $\frac{1}{2}\left(CuSO_4 + 5\,H_2O\right)$.

3.110	10,03	40,0	2,492	0.500	75.9	4,91	1.58	12,98	11,40
4.976	16.02	24,0	2.497	1,000	83,1	5,38	1,08	12,64	11,56
		M = 2.494						M =	11.48

XIV. $\frac{1}{2}K_2SO_4$.

1,016	11,986	34,75	0 974	0,250	78,3	5,07	4.99	47,06	42,07
1,708	20,04	18,4	0,980	0,511	77,9	5,05	2,95	45,06	42,11
		M = 0.977						M =	42,09

XV. KJ.

s g	w_1 g	w_2 g	n_1	n_2	Hg mg	q	V	L_2	L_1
2,068	12,60	37,55	0,991	0,249	72,8	4,71	2.28	34,82	32,54
1.656	10,00	30,00	1,000	0,250	58,6	3,80	2,30	34,82	32,52
		M = 0,995						M = 32,53	
2,069	6,245	43,75	2,001	0,250	157,8	10,22	4,94	34.82	29,88
3.138	9.50	28,45	1,995	0,500	193,8	12,55	4,00	33,88	29.88
		M = 1,998						M = 29,88	
2,957	4.463	31,25	4,001	0,500	358,3	23,53	7,96	33,88	25,92
1,646	2,484	37,25	4,001	0,250	220,8	14,30	8,68	34,82	26,14
		M = 4,001						M = 26,03	
1.427	1.151	33,4	7,48	0,249	282,3	34,76	12,81	34,82	22,01
1,994	1.607	46,6	7,49	0,250	386,1	25,01	12,54	34,82	22,28
3,359	2,704	37,85	7,50	0,500	620,8	40,21	11,97	33,88	21,91
		M = 7,49						M = 22,07	

XVI. KBr.

0.743	12.51	37,5	0,500	0,125	14.2	0,92	1,24	48.82	47.58
0.742	12.50	37,5	0,500	0,125	13,8	0,89	1,21	48.82	47,61
		M = 0,500						M = 47,59	
1,485	12.51	37,5	0,999	0,250	64,0	4,14	2,79	48,72	45,93
1,484	12,52	37,5	0,999	0,250	58,7	3,80	2,56	48.72	46.16
		M = 0,999						M = 46.04	
1,487	6,25	43,8	2,003	0,250	128,9	8,35	5,62	48.72	43,10
1,485	6,26	37,5	1,997	0,286	125,9	8,16	5,50	48.56	43,06
		M = 2,000						M = 43,08	
1.495	3.15	47,1	3,995	0,250	222,6	14,45	9,67	48,72	39,05
1,500	3.16	47,4	3,996	0,250	226,4	14,66	9,77	48.72	38,95
		M = 3,995						M = 39.00	

XVII.

n	NaCl	KCl	$NaNO_3$	KNO_3	$\frac{1}{2}(CuSO_4 + 5H_2O)$	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	KJ	KBr
0,0625	33,07	71,59	69,93	93,55	—	48,57	35.24	48,83
0.125	33,25	71.29	68,53	92,99	13,60	48,26	35,46	48,82
0 25	32,62	70,84	66,46	90,75	13,38	47.06	34,82	48.72
0,5	30,60	69,59	—	87,55	12,98	45.14	33,88	47,62
0,977	—	—	—	—	—	42.09	—	—
1.0	27.13	66,95	58,75	82,00	12,64	—	32,52	46.04
1,3	—	—	—	79,42	—	—	—	—
1,5	—	—	54,95	—	—	—	—	—
2,0	21,02	63,18	—	—	—	—	29,88	43,08
2,5	—	—	—	—	11,48	—	—	—
3 6	—	58,29	—	—	—	—	—	—
4,0	13.18	—	43.18	—	—	—	26.03	38.99
6,0	9,0	—	—	—	—	—	—	—
7,5	—	—	—	—	—	—	22,06	—
8,0	—	—	35,31	—	—	—	—	—

VI. Fehlergrenze.

Die Fehlergrenze der beobachteten Lösungswärmen lässt sich schwer bestimmen, weil hierbei eine ganze Reihe, wenn auch meist geringer Fehlerquellen in Betracht kommen, wie die Bestimmung der Constanz des Calorimeters und der durch das Rühren bedingten Correction, Ungleichmässigkeiten in der Beschaffenheit des gelösten Salzes, besonders hinsichtlich der Trockenheit, Ungenauigkeiten beim Wägen des Quecksilberfläschchens und von Wasser und Salz. Die dadurch bedingten Fehler sind mehr oder weniger, zum Teil auch gar nicht von der gelösten Salzmenge abhängig. Die in der gemessenen Wärmemenge q auftretenden constanten und langsamer als die gelöste Salzmenge s anwachsenden Fehler werden $L = \frac{q}{s}$ um so mehr beeinflussen, je kleiner s ist: Fehler in q, die s proportional sind, werden in L für jede Concentration als constante Fehler auftreten. L wird also um so ungenauer sein, je verdünnter die Lösung ist.

Ein annähernd sicheres Urteil über die Grösse der möglichen Fehler der in der letzten Tabelle gegebenen Lösungswärmen wird man, abgesehen von etwaigen einseitigen Beobachtungsfehlern, dadurch gewinnen, dass man sie mit den ursprünglichen L, aus denen sie als Mittelwerte gebildet sind, vergleicht. Die aus den hier auftretenden Differenzen berechneten wahrscheinlichen Fehler der Mittelwerte zeigen, dass im allgemeinen für mittlere und stärkere Concentrationen die Unsicherheit nahezu gleich gross ist, aber kaum zwei Einheiten der ersten Dezimalen überschreiten wird, da der grösste wahrscheinliche Fehler zwischen $n = 0{,}5$ und gesättigten Lösungen nur 0,09 Calorien beträgt. Bei verdünnten

Lösungen von $n = 0{,}25$ an wächst die Unsicherheit erheblich mit abnehmender Concentration und kann wohl für $n = 0{,}0625$ auch mehr als 0,5 Calorien betragen.

VII. Vergleich mit früheren Beobachtungen.

Die folgenden Tabellen geben eine Zusammenstellung der von mir beobachteten Lösungswärmen mit denen anderer Beobachter.

Winkelmann bestimmte Lösungswärmen zwischen 0^0 und 60^0 und berechnete aus ihnen die für $t = 0^0$ nach der oben erwähnten Person'schen Formel. Ihre Abhängigkeit von der Concentration stellte er durch Interpolationsformeln dar. Mit Hilfe derselben berechnete ich die in der nächsten Tabelle mitgeteilten Lösungswärmen.

Die von Thomsen bei Zimmertemperatur gemessenen Lösungswärmen rechnete ich nach der Person'schen Formel auf solche bei 0^0 um. Für das in ihr vorkommende k, die specifische Wärme der Lösung, benutzte ich die von Thomsen selbst gegebenen Werte.

Herr Staub bestimmte mit dem Eiscalorimeter für drei Salze die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration in je zwei Versuchsreihen. Aus jeder von beiden berechnete ich durch Interpolation die gesuchten Lösungswärmen und multiplicirte das Mittel aus je zwei zusammengehörigen Werten mit $15{,}261 : 15{,}44 = 0{,}9884$, dem durch Quecksilbergewicht gegebenen Verhältnis der von ihm und mir gewählten Wärmeeinheiten.

XVIII.

	n	Scholz	Winkelmann	Differenz
Na Cl	0,5	30,60	27,31	3,29
	1	27,13	23,71	3,42
	2	21,02	19,79	1,23
	4	13,18	13,12	0,06
	6	9,00	8,62	0,38
K Cl	0,5	69,59	66,68	2,91
	1	66,95	63,88	3,07
	2	63,18	60,47	2,71
	3 6	58,29	56,41	1,88
$NaNO_3$	1	58,75	58,22	0,53
	1,5	54,95	55,13	— 0,18
	4	43,18	43,42	— 0,24
	8	35,31	34,84	0,47
KNO_3	0,25	90,75	90,54	0,21
	0,5	87,55	85,19	2,36
	1	82,00	81,51	0,49
	1,3	79,42	79,30	0,12

XIX.

	n	Scholz	Thomsen	Differenz
Na Cl	0,277 ...	32,45	30,86	1,59
K Cl	0,277 ...	70 55	71,24	— 0,69
$NaNO_3$	0,277 ...	66,02	65,93	0,09
KNO_3	0,277 ...	90 52	93,22	— 2,70
K J	0,277 ...	34,72	35,02	— 0,30
K Br	0,277 ...	48,54	48,64	— 0,10

XX.

	n	Scholz	Staub	Differenz
Na Cl	0,5	30,60	27,48	3,12
	1	27,13	24,37	2,76
	2	21,02	19,58	1,44
	4	13,18	13,07	0,11
	6	9,00	8,18	0,82
KNO_3	0,25	90,75	89,31	1,44
	0,5	87,55	84,20	3,35
	1	82,00	78,90	3,10
	1,3	79,42	74,92	4,50
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	0,154	48,02	48,02	0
	0,25	47,06	46,22	0,84
	0,5	45,18	41,91	3,27
	0,958	42,19	36,73	5,46

Diese Zusammenstellung von Lösungswärmen weist eine nur teilweise Uebereinstimmung auf. Die Differenzen sind oft ganz erheblich grösser als sie nach den beiderseits zugegebenen Beobachtungsfehlern auch im ungünstigsten Falle sein dürften. Was den Unterschied zwischen den von Winkelmann und Thomsen und den von mir erhaltenen Werten anlangt, so liesse sich dafür eine Erklärung in der vollständigen Verschiedenheit der angewandten Methoden und der Unsicherheit beziehungsweise Unbestimmtheit der von jenen zu Grunde gelegten Wärmeeinheit geben.

Denn nach der von Winkelmann und Thomsen angewandten Mischungsmethode werden nur die durch das Lösen des Salzes hervorgerufenen Temperaturerniedrigungen gemessen und aus ihnen erst mit Hilfe der schon vielfach, aber immer sehr von einander abweichend beobachteten specifischen Wärmen des Wassers und der Lösung die verbrauchten Wärmemengen und daraus zum Vergleich die Lösungswärmen für $t = 0^0$ berechnet.

Die Ableitung der von Winkelmann zur Berechnung der Lösungswärmen L für $t = 0^0$ benutzten Person'schen Gleichung:

$$L = \lambda + \left(\frac{c + p}{p + 1} - k\right)(p + 1)\,t$$

aus thermodynamischen Principien geschieht unter der Voraussetzung, dass die specifische Wärme des Wassers constant ist. So sehr aber auch die einzelnen Beobachter in ihren Angaben über die specifische Wärme des Wassers von einander abweichen, so stimmen sie doch alle darin überein, dass sie sich merklich mit der Temperatur ändert. Deshalb ist in obiger Gleichung $(c + p)\,t$ etwa durch $(c + \gamma\,p)\,t$ zu ersetzen, denn 1 gr Salz und p gr Wasser geben bei Abkühlung

von t^0 auf 0^0 die Wärmemenge $c\,t$ bezw. $\gamma\,p\,t$ ab, worin c und γ die mittleren specifischen Wärmen des Salzes und des Wassers zwischen 0^0 und t^0 in einer festen Einheit bedeuten.

Zu der Ungenauigkeit, die man dadurch begeht, dass man γ für die verschiedenen Temperaturintervalle constant annimmt und gleich 1 setzt, tritt bei Winkelmann noch die in der Berechnung von k hinzu. In der allgemeinen Personschen Gleichung:

$$\lambda_1 - \lambda_2 = \left(\frac{c+p}{p+1} - k\right)(p+1)\,(t_2 - t_1)$$

werden von Winkelmann λ_1 und λ_2 durch ihre Werte $k_1\,\alpha_1\,(p+1)$ und $k_2\,\alpha_2\,(p+1)$ ersetzt, worin α_1 und α_2 die beim Lösen von 1 gr Salz in p gr Wasser von der Temperatur t_1 bezw. t_2 eingetretenen Temperaturerniedrigungen, k_1 und k_2 die mittleren specifischen Wärmen der Lösung im Temperaturintervall α_1 bezw. α_2 bedeuten. k_1 und k_2 werden k, der mittleren specifischen Wärme der Lösung zwischen t_1 und t_2, gleichgesetzt, und der so aus der obigen Gleichung erhaltene Näherungswert für k wird zur Berechnung von λ und L benutzt. Jedenfalls aber muss man k ebensowohl wie die specifische Wärme des Wassers als abhängig von t ansehen. Für $NaNO_3$-Lösungen bestimmt auch Winkelmann k als lineare Funktion von t_1 und grade bei diesem Salz findet die beste Uebereinstimmung mit den von mir beobachteten Lösungswärmen statt.

Da $\frac{c+p}{p+1}$ und k besonders bei verdünnten Lösungen nur sehr wenig — etwa um 2% — von einander verschieden sind, so wird schon ein kleiner Fehler in einem der beiden

Bestandteile die in der Person'schen Gleichung vorkommende Differenz derselben sehr ungünstig beeinflussen können.

Besser stimmen die von Thomsen in der Nähe von 18° für $n = 0{,}277$ beobachteten und von mir mittelst der Person'schen Formel auf $t = 0°$ umgerechneten Lösungswärmen mit meinen Beobachtungen überein. Die Abweichungen liegen fast gleichmässig nach beiden Seiten hin, auch dann noch, wenn man die von Thomsen benutzte Wärmeeinheit um etwa 1‰ kleiner annimmt, als die mittlere Calorie zwischen 0° und 100° und dementsprechend die Thomsen'schen Lösungswärmen zum Vergleich mit meinen Werten vermindert.

Am grössten sind die Abweichungen zwischen den von Herrn Staub und mir beobachteten Lösungswärmen, trotzdem die Beobachtungsmethode dem Princip nach in beiden Fällen dieselbe war und die beiderseits zu Grunde gelegten Wärmeeinheiten in einem genau angebbaren Verhältnis zu einander stehen und in Folge dessen einen strengen Vergleich ermöglichen. Die Differenzen haben alle das gleiche Vorzeichen, sind also jedenfalls auf einseitige Fehler zurückzuführen. Auffallend ist es, dass bei dem einen Salz die Uebereinstimmung mit wachsender Concentration stark zunimmt, bei den beiden anderen dagegen das Umgekehrte stattfindet.

Einen wahrscheinlich nur kleinen einseitigen Beobachtungsfehler hat man darin zu suchen, dass ebenso wie von Winkelmann und Thomsen die durch das Rühren erzeugte bezw. zugeführte Wärme nicht berücksichtigt wurde.

Diese bedingt nach den von mir mit einem sehr dünnen Rührer und bei einer Zimmertemperatur von 2—4° angestellten Versuchen eine Correction von 0,1 bis 0,2 Calorien für L. Vernachlässigt man dieselbe, so erhält man ein um diesen

Betrag zu kleines L. Sie wird erheblich grösser, wie ich durch vergleichende Versuche fand, bei grösseren Dimensionen des Rührers und grösserem Temperaturunterschied.

VIII. Abhängigkeit der Lösungswärme von der Concentration.

Winkelmann stellt die gefundenen Lösungswärmen durch empirische Formeln ersten und zweiten Grades als Funktion des Procentgehalts dar, braucht jedoch für jedes Salz zwei Formeln, eine für concentrirte und eine für verdünnte Lösungen. Wenn diese Darstellungsweise auch nichts über das Wesen der Lösungswärme aussagt, so leistet sie doch bisweilen gute Dienste für Berechnungen innerhalb des Beobachtungsgebiets. Die Lösungswärmen in Tabelle XVII lassen sich in ihrem ganzen Verlauf durch eine Curve zweiten Grades mit genügender Genauigkeit als Funktion des Normalgehalts n darstellen. Nur für $NaNO_3$ genügt eine Gleichung zweiten Grades sicher nicht: es weichen die nach der Formel berechneten Lösungswärmen von den beobachteten um mehr als eine Calorie ab.

Die Constanten α, β, γ der empirischen Formel

$$L = \alpha + \beta n + \gamma n^2$$

wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den in Tabelle XVII gegebenen Lösungswärmen berechnet. L und n haben die obige Bedeutung. Die für α, β und γ erhaltenen Werte sind:

XXI.

	α	β	γ
Na Cl	34,06	— 7,469	0,5504
K Cl	71,99	— 5,25	0,402
$K NO_3$	94,68	— 15,85	3,15
$\frac{1}{2}(Cu SO_4 + 5 H_2 O)$	13,72	— 1,35	0,180
$\frac{1}{2} K_2 SO_4$	49,22	— 8,98	1,72
K J	35,55	— 3,128	0,1778
K Br	49,30	— 3,546	0,241

Die nach der empirischen Formel berechneten Werte weichen zwischen $n = 0{,}5$ und $n = 7{,}5$ um weniger als 0,2 cal. von den beobachteten ab; bei den verdünnten Lösungen steigt die Differenz bis 0,3 cal. Nur bei NaCl kommen auch grössere Abweichungen vor: für $n = 2$ ist die Differenz 0.3 cal., also grösser als es nach der oben angegebenen Fehlergrenze zulässig ist.

B. Theoretischer Teil.

I. Abschnitt.

Die theoretische Physik hat Beziehungen zwischen Lösungswärme und anderen physikalischen Grössen aufgestellt. Kirchhoff[1]) leitete aus den Principien der mechanischen Wärmetheorie die Abhängigkeit der Lösungswärme von der Dampfspannung über reinem Wasser und über der fraglichen Salzlösung her. Er fand:

$$L = -\frac{R\vartheta^2}{J}\left\{\alpha\frac{d}{d\vartheta}lg\frac{\pi_1}{p}+\frac{d}{d\vartheta}\int_{\alpha}^{h}dh.\,lg\frac{\pi}{p}\right\} \qquad \text{I.}$$

L bezeichnet die beim Lösen von 1 g Salz in h g Wasser absorbirte Wärmemenge und $\alpha < h$ die zur Herstellung einer gesättigten Lösung für die Gewichtseinheit Salz erforderliche Wassermenge. R ist die Gasconstante für Wasserdampf, ϑ die absolute Temperatur, J das mechanische Wärmeäquivalent, p die Dampfspannung über reinem Wasser und π_1 und π die über einer Salzlösung, welche in α bezw. h g Wasser 1 g Salz gelöst enthält.

Der erste Teil der rechten Seite der Gleichung giebt uns die bei Herstellung einer gesättigten Lösung, der zweite die beim Verdünnen derselben mit $(h-\alpha)$ g Wasser absorbirte

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 103 p. 202.

Wärmemenge. Jener möge im folgenden mit L_α, dieser mit V_α bezeichnet werden; also

$$L = L_\alpha + V_\alpha$$

Andererseits gelangte H. v. Helmholtz[1]) durch das Princip der „freien Energie“ zu der Gleichung:

$$W = -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\pi}{p} \qquad \text{II.}$$

W ist die Wärmeabsorption, welche beim Verdünnen einer s g Salz in w g Wasser enthaltenden Salzlösung mit 1 g Wasser eintritt, wenn durch diese Verdünnung die Concentration nicht merklich geändert wird.

Die Beziehung, in der beide Gleichungen zu einander stehen, ist gegeben durch

$$W = \frac{dL}{dh}$$

W soll im folgenden nach H v. Helmholtz Verdünnungswärme genannt werden.

In dieser für die Rechnung geeigneten Form haben die beiden Gleichungen I und II zur Voraussetzung, dass der Wasserdampf dem M. G. L.'schen Gesetze bis zum Sättigungspunkte folgt. Dies findet sehr angenähert in niedrigen Temperaturen statt und ist für $t = 0^0$ von Herrn Dieterici nachgewiesen.

Die Giltigkeit der Gleichungen I und II ist mehrfach angezweifelt worden, weil die mittelst derselben aus beobachteten Dampfspannungen berechneten Wärmetönungen mit den beobachteten zum Teil nicht einmal der Grössenordnung nach übereinstimmten. Die berechneten Werte waren entweder ganz erheblich zu klein oder gleich 0 oder hatten

[1]) H. v. Helmholtz, Sitzungsber. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin 1882.

sogar entgegengesetztes Vorzeichen. Nur für Lösungen von KNO_3 erhielten Moutier und Rühlmann mit den beobachteten annähernd übereinstimmende berechnete Lösungswärmen.

Zur Berechnung der Lösungs- bezw. Verdünnungswärmen muss π als Funktion von h und von t oder p gegeben sein.

Wüllner schloss aus seinen Versuchen, dass $p - \pi$ proportional sei dem Procentgehalt $m = \frac{100}{h}$, was jedoch, wie sich später zeigte, nicht genau der Fall ist.

Ueber die Beziehung von π zu p haben v. Babo und Wüllner zwei verschiedene Formeln aufgestellt. Wüllner[1]) schliesst aus seinen Beobachtungen, dass

$$p - \pi = a\, m\, p + b\, m\, p^2$$

ist. a und b sind die aus den Versuchen berechneten Constanten. Setzt man $b = 0$, so erhält man das v. Babo'sche Gesetz:[2])

$$\pi = (1 - a\, m)\, p.$$

Nach diesem Gesetz ist $\frac{\pi}{p}$ unabhängig von der Temperatur, also $\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\pi}{p} = 0$ und somit auch $W = 0$. Ebenso verschwindet nach dem v. Babo'schen Gesetz das zweite Glied in der Gleichung I.

Es hat aber W bezw. sein Integral $V\alpha$ von α bis h, wie aus der obigen Zusammenstellung von Lösungswärmen hervorgeht, ganz sicher einen von 0 verschiedenen Wert. Dieses Gesetz steht also mit den Gleichungen I und II in Widerspruch.

Das v. Babo'sche Gesetz wurde später von Herrn

[1]) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 103. p. 529.

[2]) v. Babo, Ueber die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847.

Emden[1]) und für weniger concentrierte Lösungen auch von Herrn Dieterici[2]) bestätigt gefunden. Auf die betreffenden Untersuchungen komme ich später zurück. Gegen das Gesetz sprechen die Beobachtungen von Wüllner[3]), Tammann[4]), R. v. Helmholtz[5]) und Pauchon[6]). Sie fanden, dass $\frac{\pi}{p}$ sich bis auf einzelne Ausnahmen mit der Temperatur ändere. Wüllner und Pauchon drückten diese Aenderung durch obige Formel aus:

$$p - \pi = a\,m\,p + b\,m\,p^2,$$

die zur Berechnung von Lösungs- bezw. Verdünnungswärmen aus Dampfspannungen von Salzlösungen geeignet ist.

II. Abschnitt.

Auf Grund der Wüllner'schen Gleichung

$$p - \pi = a\,m\,p + b\,m\,p^2$$

lassen sich Lösungswärmen zu gesättigten Lösungen berechnen, welche mit den beobachteten ungefähr übereinstimmen. Die obigen, bis nahe an den Sättigungspunkt heranreichenden Beobachtungen von Lösungswärmen gestatten, eine genaue Prüfung an mehreren Salzen vorzunehmen. In der Gleichung für gesättigte Lösungen

$$L_\alpha = -\frac{R\,\vartheta^2}{J}\,\alpha\,\frac{d}{d\,\vartheta}\,l\,g\,\frac{\pi_1}{p}$$

ist zur Ausführung der Rechnung[7])

$$\alpha = \frac{100}{m} = \frac{100}{g}$$

[1]) Emden, Wied. Ann. Bd. 31 p. 1.
[2]) Dieterici, Wied. Ann. Bd. 42 p. 513.
[3]) Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 103 p. 529.
[4]) Tammann, Wied. Ann. Bd. 24 p. 522.
[5]) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. Bd. 27 p. 537.
[6]) Pauchon, Compt. rend 89 p. 18.
[7]) cfr. Moutier, Ann. de chim. et de phys. 4. Ser. Bd. 28 p. 515.

zu setzen und g, die Löslichkeit des Salzes in Wasser, als abhängig von der Temperatur zu berücksichtigen. Ferner ist

$$\frac{\pi_1}{p} = 1 - (a - b\,p)\,m = 1 - (a - b)\,g$$

aus der Wüllner'schen Formel zu entnehmen. Hiermit erhält man:

$$L_\alpha = -\frac{R\,\vartheta^2}{J} \cdot \frac{100}{g} \cdot \frac{d}{d\,\vartheta} l\,g \left\{1 - (a - b\,p)\,g\right\}$$

$$= \frac{R\,\vartheta^2}{J} \cdot \frac{100}{1 - g\,(a + b\,p)} \left\{\frac{a + b\,p}{g} \frac{d\,g}{d\,\vartheta} + b\,\frac{d\,p}{d\,\vartheta}\right\}.$$

Es wurde angenommen:

$$R = 47{,}09\,\frac{\text{g meter}}{\text{Grad Cels.}},$$

$$\vartheta = 273^0,$$

$$J = 432{,}68\ \text{g meter},$$

$$p = 4{,}62\ \text{mm } Hg.$$

$$\frac{d\,p}{d\,\vartheta} = 0{,}34.$$

Die Constanten a und b in der folgenden Tabelle wurden von Wüllner und Pauchon aus ihren Beobachtungen berechnet. g wurde den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnommen, $\frac{d\,g}{d\,\vartheta}$ aus den daselbst für 0^0, 10^0 und 20^0 gegebenen g-Werten berechnet. Für KCl wurde lineare Interpolation vorgezogen, weil die g-Curve von 10^0 bis 100^0 linear verläuft. W und P bedeuten: nach den Beobachtungen von Wüllner bezw. Pauchon berechnet.

XXII.

	$g\,(t=0^0)$	$\frac{dg}{d\vartheta}\,(t=0^0)$	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$	L_α beob.	L_α ber.	
NaCl	35,52	0,025	6,01	0	8,9	4,3	W.
	—	—	3,8	51	8,9	19,1	P.
KCl	28,5	0,35	3,90	0,538	57,8	43,8	W.
	—	—	3,82	10,9	57,8	46,7	P.
$NaNO_3$	70,94	0,674	3,15	0,907	35,0	31,6	W.
	—	—	3,32	16	35,0	40,3	P.
KNO_3	13,32	0,662	1,96	1,08	79,3	81,0	W.
	—	—	1,52	31,4	79,3	77,6	P.

Die Tabelle zeigt, dass sich die L_α wenigstens annähernd sicher mittelst der Wüllner'schen Formel berechnen lassen. Die grösseren Abweichungen sind abgesehen von der nicht unerheblichen Unsicherheit von $\frac{dg}{d\vartheta}$ auf die grosse Ungenauigkeit von b zurückzuführen: die von Wüllner in höheren, von Pauchon in niedrigen Temperaturen bestimmten b sind sogar der Grössenordnung nach von einander verschieden.

III. Abschnitt.

1. Versucht man weiter V_α, den zweiten Bestandteil der Gleichung I, die beim Verdünnen einer gesättigten Lösung mit $(h - \alpha)$ g Wasser absorbirte Wärmemenge zu berechnen, so zeigt sich bald, dass dies nicht gelingt, sondern, dass man mit der Formel von Wüllner und den von ihm gegebenen Constanten Wärmemengen berechnet, welche 30 bis 40 mal zu klein sind. Den Grund hierfür erkennt man leicht bei Ausführung der Rechnung. Es ist wegen

$$p - \pi = a m p + b m p^2$$

und

$$m = \frac{100}{h}$$

$$\frac{\pi}{p} = 1 - (a + b p)\frac{100}{h}$$

und somit

$$V_\alpha = -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta}\int_\alpha^h dh.\, lg\frac{\pi}{p}$$

$$= -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta}\int_\alpha^h dh.\, lg\left\{1 - (a + b p)\frac{100}{h}\right\}$$

$$= \frac{R\vartheta^2}{J}\cdot 100\, b\,\frac{dp}{d\vartheta}\int_\alpha^h \frac{dh}{h - 100\,(a + b p)}$$

$$= \frac{R\vartheta^2}{J} \cdot 100\, b \frac{dp}{d\vartheta} lg \frac{\hbar - 100\,(a + bp)}{\alpha - 100\,(a + bp)}.$$

Der Fehler ist voraussichtlich in dem als Factor der rechten Seite der Gleichung auftretenden b zu suchen, das von Wüllner in höheren Temperaturen etwa 20 mal so klein als von Pauchon in niedrigen gefunden wurde, wie schon die vorhergehende Tabelle zeigte. Wüllner selbst beabsichtigte auch gar nicht, einen genauen Wert von b zu geben, denn in seiner oben erwähnten Abhandlung hebt er ausdrücklich hervor, dass es ihm bei Bestimmung von a und b weniger auf genaue nummerische Ausdrücke, als vielmehr darauf ankam, „die vorhandenen Unterschiede deutlich zu machen", d. h. zu zeigen, dass $b \gtrless 0$ sein kann. Deshalb begnügte er sich auch damit, die Werte von a und b nur für KNO_3 nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen, bei den übrigen Salzen jedoch nur „aus einzelnen beobachteten Werten."

2. Da die von Pauchon berechneten und in der folgenden Tabelle mitgeteilten Werte von b ganz erheblich grösser sind als die von Wüllner berechneten, so lassen sie eine bessere Uebereinstimmung erwarten zwischen Beobachtung und Rechnung. Es zeigt sich dies in der folgenden Tabelle. Im allgemeinen wird es gleichgiltig sein, ob man die v. Helmholtz'sche Gleichung in der ursprünglichen Form oder ihr Integral V_α zwischen den Grenzen α und h zum Vergleich wählt. Für jene Form genügt es, den Differentialquotienten $\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\bar{}}{p}$ für den in Frage kommenden Procentgehalt zu kennen, für diese aber muss man wissen, wie er sich mit der Concentration ändert. Davon weiss man nichts sicheres. Deshalb soll im folgenden nicht mehr V_α, sondern

direct W zum Vergleich gewählt werden. In der Tabelle sei m der Procentgehalt, für den die in den beiden nächsten Verticalreihen angeführten und von Pauchon berechneten Constanten der Gleichung

$$d = \frac{p}{m} - \frac{\pi}{p} = ap + bp^2$$

gelten. Unter $W_{ber.}$ befinden sich die mittelst dieser Constanten aus der Gleichung II berechneten Verdünnungswärmen (g-cal.). Wegen $\frac{\pi}{p} = 1 - (a + bp)m$ erhält man in Gleichung II:

$$W = -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\pi}{p}$$

$$= \frac{R\vartheta^2}{J} \cdot \frac{b\frac{dp}{d\vartheta}}{\frac{1}{m} - (a + bp)}.$$

Für R, ϑ, J und $\frac{dp}{d\vartheta}$ wurden die obigen Werte benutzt, für m, a und b die in der Tabelle angeführten.

$$W_{beob.} = \frac{dL}{dh}$$

wurde durch Differentiation der Interpolationsformel

$$L = \alpha + \beta n + \gamma n^2$$

nach h bestimmt. Es ist

$$n = \frac{1000}{A.h}$$

$$\frac{dn}{dh} = -\frac{1000}{A.h^2} = -\frac{n}{h}$$

$$W = \frac{dL}{dh} = (\beta + 2\gamma n)\frac{dn}{dh}$$

$$= -(\beta + 2\gamma n)\frac{n}{h}$$

β und γ wurden aus Tabelle XXI entnommen, für NaCl und $NaNO_3$ jedoch aus den drei zunächst liegenden Werten von L besonders bestimmt. Zum Vergleich wurde für KCl,

$NaNO_3$ und KNO_3 auch W mittelst der Wüllner'schen Constanten a und b berechnet.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung auf Grund der Pauchon'schen Constanten eine viel bessere als mittelst der Wüllner'schen. Nach diesen verhält sich $W_{ber.} : W_{beob.}$ für KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 etwa wie 1 : 45, nach jenen wie 1 : 1 bis 1 : 3.

XXIII.

	m	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$	$W_{ber.}$	$W_{beob.}$
Na Cl	27,07	3.8	51	4,27	3,04
	19,31	3,71	41	2,35	2,28
	15,15	3,65	31	1,37	1,77
$NaNO_3$	55.02	3,32	16	2,97	5,59
	31,22	3,38	19,9	1,92	4,51
	14,68	3,41	23,1	0,99	1,69
K Cl	24,39	3,82	10,9	0,81	2,08
	18,27	3,71	9,2	0,50	1,47
	11,68	3,68	8,8	0,30	0,73
	6.25	3,68	8,6	0,15	0,24
KNO_3	9,71	1,52	31,4	0,86	0,91
	4,83	1,48	27,5	0,37	0,30
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	7,22	1,12	4	0,09	0,41
	3,28	1,10	4	0,04	0,10
K Cl (Wüllner)	15	3,90	0,538	0,024	1,10
$NaNO_3$ (Wüllner)	20	3,15	0,907	0,053	2,58
KNO_3 (Wüllner)	10	1,96	1,08	0,030	1,25

Trotzdem die mittelst der Pauchon'schon Constanten a und b berechneten W eine bessere Uebereinstimmung mit $W_{beob.}$ zeigen, bestehen doch noch zu grosse Differenzen. Dieselben sind sicher darauf zurückzuführen, dass die von Wüllner und Pauchon angewandte Formel für Dampfspannungserniedrigungen den wirklichen Verlauf der beobachteten Werte nicht genau genug wiedergibt, und deshalb die Bestimmung von $\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\pi}{p}$ für 0^0 ungenau wird, um so un-

genauer, je weiter der Temperaturbereich, innerhalb dessen die fraglichen Dampfspannungs-Erniedrigungen beobachtet wurden, von 0^0 abliegt. Auf diese Weise ist auch der grosse Unterschied zwischen den aus den Wüllner'schen[1]) und aus den Pauchon'schen Constanten berechneten W zu erklären. Es wurden die Wüllner'schen Beobachtungen zwischen etwa 30^0 und 100^0 ausgeführt, so dass bis 0^0 um 30^0 zu extrapoliren war, die Pauchon'schen dagegen nahe bei 0^0 zwischen 0^0 und 35^0.

— —

IV. Abschnitt.

Der Coëfficient b der Wüllner'schen Formel $p - \pi = amp + bmp^2$ ist keine Constante, wie ein Vergleich der von Wüllner und Pauchon in verschiedenen Temperaturintervallen bestimmten b ergibt, sondern nimmt nach den höheren Temperaturen hin beträchtlich ab. Hieraus folgt die Notwendigkeit, entweder die Formel durch Hinzufügen höherer Potenzen von p zu erweitern, oder besser eine andere Temperaturfunktion zu wählen. Da es sich hier um Bestimmung von $\frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{\pi}{p}\right)$ handelt, wird es am richtigsten sein, direct $\frac{\pi}{p}$ oder die von Tammann eingeführte relative Dampfspannungserniedrigung $\mu = \frac{p-\pi}{mp} \cdot 1000 = \left(1 - \frac{\pi}{p}\right)\frac{1000}{m}$ aus den Beobachtungen als Funktion der Temperatur darzustellen. Letzteres

[1]) Anm. Herr Arons fand mit Hilfe der Wüllner'schen Formel und Constanten a und b bei geringerer Extrapolation das Integral der Gleichung II für $t = 18^0$ nur 10 mal so klein als den von Thomsen beobachteten entsprechenden Wert. Wied. Ann. Bd. 25 p. 408.

ist vorzuziehen. Es zeigt sich, wenn man aus den von Wüllner beobachteten $p - \pi$ die $\mu = \frac{p - \pi}{mp} . 1000$ bestimmt, dass diese μ nicht gemäss der Wüllner'schen Formel $\mu = (a + bp)\,1000$ proportional p zunehmen, also wie die Spannkraftscurve des Wasserdampfes in niedrigen Temperaturen langsamer, in höheren sehr viel schneller, sondern dass meistens sogar das Umgekehrte stattfindet, also für kleinere t ein schnelleres Anwachsen, als für grosse. Die von R. v. Helmholtz und von Tammann beobachteten μ führen zu demselben Ergebnis.

Die acht Salze, deren Lösungswärmen untersucht wurden, absorbiren für $t = 0^0$ beim Verdünnen Wärme. Für diese ist die Möglichkeit einer Uebereinstimmung zwischen $W_{\text{ber.}}$ und $W_{\text{beob.}}$ gemäss

$$W = -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta} lg \frac{\pi}{p}$$

$$= -\frac{R\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\vartheta} lg \left(1 - \frac{m\mu}{1000}\right)$$

$$= \frac{R\vartheta^2}{J} \cdot \frac{\frac{d\mu}{d\vartheta}}{\frac{1000}{m} - \mu}$$

an die Bedingung $\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_0 > 0$ geknüpft, da $\frac{1000}{m} > \mu$ und R, ϑ und J positive Grössen sind. Es werden also bei dieser Untersuchung nur die μ-Werte von Wüllner, Tammann und R. v. Helmholtz — Pauchon teilt nur die berechneten a und b mit, nicht die ursprünglichen Beobachtungen — in Frage kommen, welche diese Bedingung erfüllen, für die also μ mit steigender Temperatur wächst. Es fallen deshalb fort die von Wüllner für K_2SO_4 und von Tammann für $CuSO_4$ beobachteten μ, da sie mit steigender Temperatur

abnehmen, wenn auch nicht ausgeschlossen ist, dass sie in niedrigen Temperaturen ein Maximum erreichen und in der Nähe von 0^0 gleichzeitig mit der Temperatur abnehmen, so dass $\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_0 > 0$ würde.

Sieht man auch vorläufig von NaCl-Lösungen ab, für die Wüllner und Tammann nach ihren Beobachtungen $\mu =$ const. annahmen, so bleiben immerhin noch 17 Gruppen von μ-Werten, die verschiedenen Concentrationen der Lösungen von KCl, $NaNO_3$, KNO_3, KJ, KBr und K_2SO_4 angehören.

Eine graphische Darstellung der beobachteten μ als Funktion von t erleichtert in übersichtlicher Weise die Beurteilung. In den meisten Gruppen zeigen die μ annähernd den Verlauf einer mit der Temperatur ansteigenden Graden. Wo eine Krümmung der die μ darstellenden Curve deutlich ist, ist fast immer die concave Seite der Abcissenaxe zugewandt.

Die von einander oft sehr abweichenden Resultate der einzelnen Beobachter und die teilweise sehr grossen Schwankungen der μ ein und derselben Versuchsreihe lassen einerseits eine genaue Darstellung der μ durch eine Interpolationsformel nicht erwarten und verlangen andererseits, dem μ eine möglichst einfache Form zu geben. Deswegen schien es mir anfangs genügend, μ als lineare Funktion von t darzustellen,

$$\mu = a_1 + b_1 t.$$

Da aber bei einigen Salzen μ in höheren Temperaturen annähernd constant wird, oder sogar abnimmt, so war deswegen schliesslich noch das quadratische Glied von t hinzuzunehmen, also

$$\mu = a_2 + b_2 t + c_2 t^2$$

zu setzen.

Im folgenden sind die nach beiden Formeln für μ bestimmten Constanten angeführt. Sie wurden in beiden Fällen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Alle μ einer Beobachtungsreihe wurden als gleichwertig angenommen, weil die Schwankungen der Temperatur nach nahe bei einander liegender μ bei einzelnen Salzen in höheren, bei anderen in niedrigen Temperaturen grösser sind.

In den beiden folgenden Tabellen bezeichnet der in der ersten Vertikalreihe unter der Formel des Salzes stehende Buchstabe (T) = Tammann, (W) = Wüllner, von wem die betreffenden μ beobachtet wurden.

m ist der Procentgehalt, für den μ gilt.

a_1, b_1 und a_2, b_2, c_2 sind die oben erwähnten, aus den Beobachtungen berechneten Constanten der Formeln für μ.

$W_{ber.}$ ist die aus der v. Helmholtz'schen Gleichung II.

$$W = -\frac{R\,\vartheta^2}{J}\frac{d}{d\,\vartheta}\,lg\,\frac{\pi}{p} = \frac{R\,\vartheta^2}{J}\,\frac{\frac{d\,\mu}{d\,\vartheta}}{\frac{1000}{m} - \mu}$$

berechnete Verdünnungswärme. Für $t = 0^0$ wird

$$\mu = a_1 \text{ bezw. } a_2$$

$$\text{und } \frac{d\,\mu}{d\,\vartheta} = b_1 \text{ bezw. } b_2$$

$$\text{also: } W = \frac{R\,\vartheta^2}{J}\,\frac{b_1}{\frac{1000}{m} - a_1} \text{ bezw. } = \frac{R\,\vartheta^2}{J}\,\frac{b_2}{\frac{1000}{m} - a_2}.$$

$W_{beob.} = \frac{d\,L}{d\,h}$ wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt.

XXIV. $\mu = a_1 + b_1 t$

	m	a_1	$b_1 . 10^3$	W cal. berechnet	W cal. beobachtet
K Cl (W)	15	3,53	8,1	1,04	1,10
K Cl (T)	13,82	4,23	1,7	0,20	0,96
	27,04	4,23	2,8	0,69	2,29

	m	a_1	$b_1 . 10^3$	W cal. berechnet	W cal. beobachtet
$NaNO_3$ (W)	20	2,50	13,2	2,25	2,58
$NaNO_3$ (T)	15.20	2,33	14,9	1,90	1,79
	26,34	2,75	9 5	2,19	3,60
	52.47	3,03	3,8	1,92	5,89
KNO_3 (W)	10	1,86	6,0	0,50	0,95
KNO_3 (T)	12,68	2 14	7.3	0,77	1,25
KJ (T)	13,09	1,45	3,0	0,32	0,29
	35.97	1,74	3,5	1,09	1,84
	66 61	1.59	7,0	4,23	4,55
	96.34	1,73	5,8	5,44	5,94
KBr (T)	24,63	2,22	4,6	0,97	1,30
	35,40	2,36	4,3	1,35	2,23
	44,45	2,45	4,4	1,78	2,90
K_2SO_4 (T)	11,9	1,32	4,9	0,34	0,45

XXV. $\mu = a_2 + b_2 t + c_2 t^2$

	m	a_2	$b_2 . 10^3$	$c_2 . 10^3$	W cal. ber.	W cal. beob.
KCl (W)	15	2,39	50,6	— 0,348	6,38	1,10
KCl (T)	13.82	3,09	34.5	— 0.222	4.04	0,96
	27,04	3,54	20,2	— 0,118	4,90	2,29
$NaNO_3$ (W)	20	1,55	48,3	— 0,287	8,08	2,58
$NaNO_3$ (T)	15,20	0,70	69,0	— 0.405	8,60	1,79
	26,34	1,67	45,1	— 0,266	10,08	3,60
	52,47	2 62	17,3	— 0,101	8,54	5.89
KNO_3 (W)	10	2,12	— 1,8	0,054	—	+
KNO_3 (T)	12,68	5,18	— 69,7	0,482	—	+
KJ (T)	13,09	1,82	— 9,3	0,091	—	+
	35,97	1,65	6,2	— 0,020	1,93	1,84
	66,61	1,56	7,8	— 0 006	4,71	4,55
	96,34	1,35	18,5	— 0,096	16,6	5,94
KBr (T)	24,63	0,57	44,9	— 0,244	9,1	1,30
	35,40	0,09	60,2	— 0,337	17,3	2,23
	44,45	1,10	37,6	— 0,200	14.2	2,90

	m	a_2	$b_2 . 10^3$	$c_2 . 10^3$	W cal. ber.	W cal. beob.
K_2SO_4 (T)	11,9	2,15	— 15,8	0,126	—	+
KNO_3 [1] (W)	10	1,82	9,3	— 0,039	0,77	0,95
KNO_3 [2] (T)	12,68	— 0,53	86,6	— 0 58	+	+

In beiden Tabellen zeigt sich eine bessere Uebereinstimmung zwischen $W_{ber.}$ und $W_{beob.}$, als nach der Wüllnerschen Formel. Während die aus $\mu = a_1 + b_1 t$ als erster Annäherungsformel berechneten W fast durchgehends zu klein ausfallen, so zeigt sich bei Benutzung der quadratischen Interpolationsformel für μ das Umgekehrte. Es liegen die $W_{beob.}$ zwischen den nach beiden Formeln berechneten W, jedoch auffallender Weise näher an der nach der linearen Formel berechneten Reihe der W. Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, dass einseitige Fehler und grössere Ungenauigkeiten der beobachteten μ die Richtung der quadratischen Curve ausserhalb des Beobachtungsbereichs viel stärker beeinflussen als die der linearen, und dass die einseitigen Fehler meist so liegen, dass die beobachteten μ namentlich in niedrigen Temperaturen als zu klein anzusehen sind, wie dies Wüllner für seine Beobachtungen bei KCl und $NaNO_3$ annimmt und wie ein Vergleich der von Tammann beobachteten μ mit den aus den Dampfspannungsbeobachtungen von Herrn Dieterici für $t = 0^0$ berechneten μ ergibt. Einige Beispiele in der folgenden Tabelle, aus den Beobachtungen von Tammann entnommen, mögen dies zeigen.

[1] Ohne die zwei letzten Beobachtungen.
[2] Ohne die drei letzten Beobachtungen.

XXVI.

	$NaNO_3$			KBr
	$m = 15{,}2$	$m = 26{,}3$		$m = 35{,}4$
t	μ	μ	t	μ
0	3,32	3,14	0	2,65
31,8	2,44	2,82	66,1	2,61
39,5	2,77	2,82	70,9	2,64
44,7	3,00	3,46	75,8	2,72
55,2	3,44	3,33	81,7	2,76
58,9	3,30	3,40	88,8	2,76
63,6	3,41	3,48	91,6	2,80
68,6	3,53	3,58	95,2	2,77
72,0	3,60	3,48	100,3	2,73
76,2	3,59	3,60		
.	.	.		
.	.	.		
.	.	.		
95,4	3,67	3,59		
100,3	3,55	3,58		

Das nach der linearen Formel für μ berechnete W ist zu klein zu erwarten, weil die μ-Curve nur annähernd durch eine gerade Linie dargestellt wird, da zumeist eine nach der t-Axe hin concave Krümmung deutlich nachweisbar ist. In diesem Falle muss ein aus $\mu = a_1 + b_1 t$ für $t = 0^0$ berechnetes $\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_0$, mithin auch $W_{\text{ber.}}$ zu klein ausfallen. Kommen nun die oben erwähnten einseitigen Fehler von μ für die kleineren t hinzu, so wird dadurch die gerade μ-Linie steiler gestellt und $\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_0$ und mithin auch $W_{\text{ber.}}$ vergrössert, so dass es dem W_{beob} nahezu gleich werden kann, wie bei KCl (W) und $NaNO_3$ (W).

In der quadratischen Formel für μ ist der Einfluss der einseitigen Fehler auf $W_{\text{ber.}}$ bei 0^0 ein viel grösserer; sie liegen meist so, dass man $\left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_0$ also auch $W_{\text{ber.}}$ erheblich zu gross erhält. Ein Beispiel möge dies zeigen. Für $m = 26{,}3$ von $NaNO_3$ (T) sind die beiden ersten bei $31{,}8^0$ und bei $39{,}5^0$ beobachteten μ sicher zu klein, wie die vorher-

gehende Tabelle zeigt. Lässt man diese beiden μ unberücksichtigt und berechnet aus den übrigen μ-Werten die Constanten für $\mu = a_2 + b_2 t + c_2 t^2$, so erhält man nicht mehr, wie aus allen Werten, ein fast drei mal zu grosses $W_{ber.}$, sondern $W_{ber.} < W_{beob.}$.

Der Einfluss einseitiger Beobachtungsfehler wird um so grösser sein, in je grösserer Entfernung von 0^0 die Beobachtungen von μ beginnen, wie bei K Br. Bei diesem Salz muss man um das Doppelte der Strecke extrapoliren, über die sich die Beobachtungen ausdehnen. Dadurch wird wohl ein 5 bis 8fach zu grosses $W_{ber.}$ erklärlich.

Den nach der quadratischen Formel zu grossen $W_{ber.}$ stehen auch einige gegenüber, die nicht nur zu klein sind, sondern sogar negatives Vorzeichen haben. Dass dies hauptsächlich auf grossen Schwankungen der μ beruht, zeigen in der Tabelle XXV. zwei Beispiele von KNO_3. Durch Weglassen der zwei bezw. drei letzten μ ändert die μ-Curve ihre Krümmung nach der t-Axe hin und das vorher negative $W_{ber.}$ wird nunmehr positiv, wie $W_{beob.}$.

Die beste Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung findet bei K J statt. Für dieses Salz liegen die μ nahezu in geraden Linien: es weichen deshalb die nach beiden Formeln für μ berechneten W nicht sehr von einander ab und treten von beiden Seiten nahe an $W_{beob.}$ heran.

Die bisherige Berechnung hat gezeigt:

1. dass L_a sich mit Hilfe der Wüllner'schen Formel berechnen lässt:
2. dass auch V_a bezw. W nach derselben Formel sich annähernd berechnen lässt, wenn die Dampfspannungserniedrigungen, wie von Pauchon, in der Nähe von 0^0

beobachtet wurden, aus Beobachtungen in höheren Temperaturen, die eine weite Extrapolation bis 0^0 erforderlich machen, jedoch nur dann, wenn man μ in geeigneter Weise als Temperaturfunktion darstellt.

V. Abschnitt.

Mit dem Resultat meiner Berechnung steht das v. Babo'sche Gesetz im Widerspruch, nach dem $\mu =$ const. ist. Es lässt sich gegen dieses Gesetz einwenden, dass es nicht absolut streng bewiesen, sondern nur durch verschiedene Beobachtungen innerhalb des Bereichs der Beobachtungsfehler als giltig erkannt worden ist. Nun sind aber die Aenderungen des μ mit der Temperatur, wie sie die v. Helmholtz'sche Gleichung verlangt, von so geringem Einfluss auf die Dampfspannungen, dass sie meistens innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegen und also der directen Beobachtung sehr leicht entgehen können. Deshalb widerspricht ein so bewiesenes v. Babo'sches Gesetz nicht mehr der v. Helmholtz'schen Gleichung für W.

An einigen Beispielen soll gezeigt werden, dass μ-Werte, die als constant angesehen wurden, Aenderungen mit der Temperatur erkennen lassen, die gross genug sind, um aus ihnen W zu berechnen.

1. Für drei Concentrationen von Na Cl-Lösungen schloss Tammann aus seinen Beobachtungen zwischen $49{,}1^0$ und 100^0, dass $\mu =$ const. sei. Trotz der grossen Schwankungen lassen die μ eine geringe Abnahme mit steigender Temperatur erkennen. Deutlicher und gleichmässiger tritt dieselbe hervor,

wenn man die beobachteten μ zu je 4 von 10^0 zu 10^0 combinirt, wie die folgende Tabelle zeigt. Für dieselben Concentrationen von Na Cl beobachtete R. v. Helmholtz μ in niedrigen Temperaturen. Diese Beobachtungen hält er nur bis etwa 30^0 für einwurfsfrei. Seine μ-Werte zeigen eine Zunahme mit steigender Temperatur. Der Verlauf der von R. v. Helmholtz und von Tammann beobachteten und in der folgenden Tabelle mitgeteilten μ entspricht der oben entwickelten Anschauung, dass die μ-Curve zwischen 0^0 und 100^0 angenähert eine Curve zweiten Grades ist.

XXVII. NaCl.

	$m = 14{,}8$		$m = 22$		$m = 35{,}7$	
	t	μ	t	μ	t	μ
R. v. Helmholtz	20,4	5,805	0	5,745	0	6,712
	24,0	5,919	10,4	6,125	13,2	6,658
	30,5	5,941	21,6	6,219	16,4	6,806
	—	—	30,1	6,295	29,0	6,808
Tammann	54,0	6,092	—	6,380	—	6,807
	65,0	5,995	—	6,395	—	6,767
	74,7	5,952	—	6,317	—	6,707
	86,3	5,907	—	6,277	—	6,635
	95,3	5,865	—	6,182	—	6,595

Die aus beiden Beobachtungsreihen berechneten Constanten der Gleichung

$$\mu = a_2 + b_2 t + c_2 t^2$$

enthält die folgende Tabelle, ebenso wie die daraus berechneten $W_{\text{ber.}}$ und die entsprechenden $W_{\text{beob.}}$

XXVIII. Na Cl.

m	a_2	$b_2 . 10^3$	$c_2 . 10^3$	$W_{\text{ber.}}$	$W_{\text{beob.}}$
14,8	5,597	15,14	— 0,132	1,98	1,72
22,0	5,839	20,25	— 0,178	4,15	2,43
35,7	6,686	5,84	— 0,0725	2,22	2,39

$W_{\text{beob.}}$ und $W_{\text{ber.}}$ stimmen unter den gegebenen Verhältnissen gut überein: nur für $m = 22$ ist die Abweichung eine

grössere, weil wahrscheinlich $\mu_0 = 5{,}745$ in der vorletzten Tabelle als viel zu klein anzusehen ist. R. v. Helmholtz bedient sich später zur Berechnung des Wertes $\mu_0 = 5{,}99$.

2. Es fand Emden aus seinen Beobachtungen $\mu = \text{const.}$, also das v. Babo'sche Gesetz bestätigt. Der Fehlerbereich derselben ist teilweise ein so weiter, dass der Temperatur nach benachbarte μ um annähernd eine Einheit, um etwa 25 % differiren und folglich kleine Aenderungen von μ leicht entgehen. Bei mehreren von Emden als constant angenommenen μ-Gruppen ist auch eine Aenderung mit der Temperatur deutlich erkennbar, wie bei zwei für 10 %ige $NaNO_3$-Lösungen angeführten Beobachtungsreihen. In beiden ist anfangs ein Wachsen, später ein Sinken der μ zu erkennen. Es tritt dies noch deutlicher hervor, wenn man die μ aus beiden Beobachtungsreihen der Temperatur nach ordnet und statt der 26 μ-Werte die Mittelwerte von je vier, am Anfang und am Ende von je fünf nebeneinander liegenden μ setzt. Man erhält die Werte:

$t =$	21,6	33.0	43,5	54,6	70,2	85,6
$\mu =$	4,04	4,29	4,54	4,45	4,35	4,07

und aus ihnen:

$$\mu = 3{,}25 + 46{,}6 \,.\, 10^{-3}\, t - 0{,}435 \,.\, 10^{-3}\, t^2;$$

somit $$\left(\frac{d\,\mu}{d\,\vartheta}\right)_0 = 46{,}6 \,.\, 10^{-3}$$

und $$W_{\text{ber.}} = 3{,}91 \text{ cal.}$$

gegenüber $$W_{\text{beob.}} = 0{,}93 \text{ cal.}$$

Es zeigen also die als constant angenommenen μ eine solche Aenderung mit der Temperatur, dass $W_{\text{ber.}}$, welches bei strenger Giltigkeit des von v. Babo aufgestellten Gesetzes gleich null sein müsste, um mehr als das Vierfache grösser ist als $W_{\text{beob.}}$

3. Durch einen Vergleich der von ihm bei 0° mit den von Tammann bei 100° beobachteten Dampfspannungen von Salzlösungen fand Herr Dieterici das v. Babosche Gesetz für nicht zu stark concentrirte Lösungen giltig. Bis auf starke Concentrationen stimmte $\frac{p}{\pi}$ bei 0° sehr gut mit $\frac{p}{\pi}$ bei 100° überein. Es lässt sich zeigen, dass auch diese sehr kleinen Abweichungen von $\frac{p}{\pi}$ nach Tammann und nach Dieterici, welche letzterer als Beobachtungsungenauigkeiten ansah, für die Annahme $\mu = f(t)$ sprechen.

Die folgende Tabelle gibt die nach der Formel

$$\mu = \frac{1000}{m}\left(1 - \frac{\pi}{p}\right)$$

aus den Dampfspannungsbeobachtungen von Herrn Dieterici bei 0° berechneten μ_0 und aus den von Tammann bei 100° berechneten μ_{100}.

n bezeichnet wie vorher den Normalgehalt der Lösung.

$$\delta = \mu_{100} - \mu_0$$

XXIX.

	n	μ_0	μ_{100}	δ
Na Cl	1	5,92	5,67	— 0,25
	2	5,91	5,84	— 0,07
	3	6,10	6,00	— 0,10
	4	6,38	6,24	— 0,14
	5	6,64	6,43	— 0,21
	6	6,88	6,62	— 0,26
K Cl	1	4,30	4,31	0,01
	2	4,27	4,31	0,04
	3	4,17	4,36	0,19
	3,83	4,07	4,42	0,35
$Na NO_3$	1	3,49	3,49	0
	2	3,28	3,58	0,30
	4	3,02	3,50	0,48
	6	2,83	3,40	0,57
	8	2,76	3,25	0,49
K Br	1	2,62	2,68	0,06
	2	2,69	2,81	0,12
	3	2,63	2,82	0,19
	4	2,65	2,92	0,27

	n	μ_0	μ_{100}	δ
K J	2	1,98	2,07	0,09
	4	1,98	2,22	0,24
	6	1,99	2,27	0,28
	7,5	1,99	2,24	0,25

Die Differenzen δ sind meist so gross, dass man sie kaum als Beobachtungsfehler ansehen darf. Es ist nun zu untersuchen, ob sie auch gross genug sind, um ein dem $W_{\text{beob.}}$ annähernd gleiches $W_{\text{ber.}}$ aus ihnen unter gewissen Annahmen berechnen zu lassen. Statt W soll im folgenden $\frac{d\mu}{d\vartheta}$, das in der Gleichung für W als Faktor auftritt, zum Vergleich benutzt werden.

Das aus

$$W_{\text{beob.}} = \frac{R\vartheta^2}{J} \frac{\frac{d\mu}{d\vartheta}}{\frac{1000}{m}} - \mu$$

bestimmte $\frac{d\mu}{d\vartheta} = W_{\text{beob.}} \cdot \frac{\left(\frac{1000}{m} - \mu\right) J}{R\vartheta^2}$ ist entsprechend $W_{\text{beob.}}$ als $\mu'_{\text{beob.}} = \left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_{\text{beob.}}$ im folgenden bezeichnet.

Die einfachste Annahme für die Aenderung von μ mit der Temperatur wäre die, μ als lineare Funktion von t aufzufassen und demgemäss aus den Werten μ_0 und μ_{100} zu bestimmen

$$\mu'_1 = \left(\frac{d\mu}{d\vartheta}\right)_{\text{ber.}} = \frac{\mu_{100} - \mu_0}{100} = \frac{\delta}{100}.$$

Wie die folgende Tabelle zeigt, sind die so berechneten μ'_1 durchweg kleiner als die beobachteten μ', bis auf wenige Ausnahmen jedoch nicht verschwindend klein ihnen gegenüber. Bei Na Cl hingegen würde ein linear von t abhängiges μ wegen $\delta < 0$ ein μ'_1 liefern, das dem Vorzeichen nach von $\mu'_{\text{beob.}}$ verschieden wäre. Dieser Widerspruch zwischen Beob-

achtung und Rechnung wird beseitigt, wenn man μ als quadratische Funktion von t darstellt.

Die quadratische Formel

$$\mu = a + b\,t + c\,t^2$$

verlangt zur Bestimmung der drei Coëfficienten ausser den Werten μ_0 und μ_{100} noch eine dritte Bedingung. Diese erhält man dadurch, dass man t_m, die Temperatur, bei der μ gemäss den Constanten b_2 und c_2 in Tabelle XXV ein Maximum erreicht, als gegeben annimmt. Der so gefundene Wert für t_m ist nicht genau, sondern von den Schwankungen und einseitigen Fehlern in μ beeinflusst.

Setzt man in der allgemeinen Gleichung:

$$\mu = a + b\,t + c\,t^2$$

$t = 0$, erhält man

$$a = \mu_0.$$

Für die Temperatur t_m ist

$$\frac{d\,\mu}{d\,\vartheta} = b + 2\,c\,t_m = 0$$

also:

$$c = -\frac{b}{2\,t_m}.$$

Diese Werte für a und c in die Gleichung

$$\mu_{100} = a + 100\,b + 100^2 c$$

eingesetzt, geben:

$$\mu_{100} = \mu_0 + 100\,b\left(1 - \frac{100}{2\,t_m}\right)$$

und

$$\mu_{100} - \mu_0 = \delta = 100\,b\,\frac{t_m - 50}{t_m}.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$\mu'_2 = \left(\frac{d\,\mu}{d\,\vartheta}\right)_0 = b = \frac{\delta \,.\, t_m}{100\,(t_m - 50)}.$$

Diese Gleichung zeigt, dass es für $t_m = 50$ und $\delta = 0$ keine bestimmte Lösung gibt. Zugleich sieht man, dass für ein nahe bei 50^0 liegendes t_m ein Fehler in t_m auf den Wert

von μ'_2 einen sehr grossen Einfluss ausübt, der um so mehr abnimmt, je mehr sich t_m von 50^0 entfernt.

In der folgenden Tabelle bezeichnet n den Normalgehalt,

$\mu'_{beob.}$ den aus der Verdünnungswärme bestimmten,

μ'_1 den aus der linearen,

μ'_2 den aus der quadratischen Gleichung für μ berechneten Differentialquotienten von μ nach ϑ für $t = 0^0$.

t_m ist die Temperatur, für die μ nach den Beobachtungen von Wüllner und Tammann ein Maximum erreicht. Für K J wurde rund $t_m = 100^0$ angenommen, weil auch für weniger concentrirte Lösungen der Verlauf der μ das Maximum dort wahrscheinlich macht.

XXX.

			beobachtet	berechnet	
	n	tm	$\mu^1 . 10^3$	$\mu_1^1 . 10^3$	$\mu_2^1 . 10^3$
K Cl	1	—	5.3	0,1	—
	2	75	8,4	0 4	1,2
	3	81	9,4	1,9	5,0
	3.83	86	8 8	3.5	8.4
Na NO_3	1	—	10,4	0	—
	2		14,3	3,0	7.3
	4	85	15,7	4 8	11.7
	6		11,5	5,7	13,9
	8		8,9	4,9	11,9
K Br	1	—	3,8	0,6	—
	2		5,8	1,2	2,6
	3	92	6,7	1,9	4,2
	4		6,2	2,7	5,9
K J	2		5,6	0,9	1,8
	4	100	7,4	2,4	4,8
	6		6,0	2,8	5,8
	7,5		4,5	2,5	5;0

Nimmt man μ als quadratische Funktion von t an, so zeigt sich wenigstens bei den concentrirteren Lösungen eine angenäherte Uebereinstimmung der μ'_2 mit den $\mu'_{beob.}$ Bei geringerer Concentration erhält man dagegen μ'_2 durchgehends

zu klein. Es lässt sich dies vielleicht auf die Unsicherheit der δ und mehr noch der t_m zurückführen.

Um für $\delta = 0$ bei Normallösung von $NaNO_3$ ein $\mu'_2 > 0$ zu erhalten, muss man $t_m = 50^0$ voraussetzen. Die Beobachtungen von Emden an 10 procentigen Lösungen machen dies sehr wahrscheinlich, da nach der oben ausgeführten Berechnung für diesen Procentgehalt $t_m = 53{,}6^0$ ist.

Die sehr kleinen δ für $n = 1$ und $n = 2$, bezw. $m = 7{,}46$ und $m = 14{,}92$ von KCl lassen nur dann einen richtigen Wert von μ'_2 erwarten, wenn t_m nur wenig grösser als 50^0 ist. Emden hat für ein dazwischen liegendes $m = 10$ μ-Werte beobachtet. So schwankend diese Werte auch sind, so lassen sie doch mit grosser Sicherheit auf ein Maximum von μ zwischen $t = 49{,}02^0$ und $t = 64{,}84^0$ schliessen.

Für $m = 13{,}82$ von KCl-Lösung hat Tammann in höheren Temperaturen μ-Werte bestimmt, welche $t_m = 78^0$ geben. Das erste μ ist im Vergleich zu dem von Herrn Dieterici bei 0^0 gefundenen $\mu = 4.28$ sicher als zu klein anzusehen. Aus den übrigen Werten erhält man

$$\mu = 4{,}33 + 4{,}4 \,.\, 10^{-3}\, t - 0{,}043 \,.\, 10^{-3}\, t^2,$$

also ein μ_0 (ber.) $= 4{,}33$, welches mit μ_0 (beob) $= 4.28$ nahezu übereinstimmt, und ein $t_m = 51^0$, wie es der kleine Wert von δ verlangt.

Für NaCl-Lösungen wurde $\delta = \mu_{100} - \mu_0 < 0$ gefunden. Dieses negative Vorzeichen verlangt, dass μ als quadratische Funktion von t unterhalb 50^0 ein Maximum besitze. Nach den oben aus den Beobachtungen von R. v. Helmholtz und Tammann berechneten Coëfficienten der Gleichung

$$\mu = a_2 - b_2 t + c_2 t^2$$

erhält man für die 13.8 und die 22procentige NaCl-Lösung t_m

$= 57^0$, und für die 35,7 procentige Lösung $t_m = 40^0$. Nur dieses Beispiel entspricht der obigen Bedingung $t_m < 50^0$. Der Vergleich von μ_0 mit μ_{100} zeigt also nicht blos, dass $\mu = f(t)$ ist, sondern auch, dass $f(t)$ als quadratische Funktion von t annähernd richtige μ'_2 liefert und dass erhebliche Fehler wahrscheinlich auf die Unsicherheit von t_m und δ zurückzuführen sind.

Wenn die vorhergehenden Beispiele von berechneten Lösungs- und Verdünnungswärmen auch keine gute Uebereinstimmung mit den beobachteten Werten aufweisen, so lassen sie doch erkennen, dass die Gleichungen I und II der mechanischen Wärmetheorie richtig sind. Dass sie Lösungs- und Verdünnungswärmen nur angenähert zu berechnen gestatten, ist auf die Ungenauigkeit der Dampfspannungsbeobachtungen und die dadurch bedingte Unsicherheit von $\frac{d}{d\delta} lg \frac{\pi}{p}$ in diesen Formeln zurükzuführen. Der Widerspruch, in dem die Formeln zu dem v. Babo'schen Gesetze stehen, ist dadurch beseitigt worden, dass dieses nicht als scharf giltig zu betrachten ist; die vorkommenden Abweichungen sind allerdings so klein, dass sie der directen Beobachtung leicht entgehen.

Thesen.

1. Die Raumanschauung ist empirisch.
2. Die Abhängigkeit der spec. Wärme des Wassers von der Temperatur ist noch genauer zu bestimmen.
3. Die Verdünnungswärme von Salzlösungen verschwindet bei hinreichender Verdünnung.

Vita.

Natus sum, Reinholdus Scholz, a. d. Id. Jan. a. MDCCCLVII in Silesiae vico Polnisch-Breile, patre Isidoro, matre Theresia e gente Langner. Fidei addictus sum catholicae.

Litterarum elementis in gymnasio ad St. Matthiam Vratislaviae imbutus ibique maturitatis testimonio instructus auctumno anni h. s. LXXIX universitatem Vratislaviensem adii, ut studiis mathematicis et physicis operam darem. Vere anni h. s. LXXXI inter cives academicos universitatis Heidelbergensis receptus sum. Unde auctumno eiusdem anni civibus universitatis Berolinensis adscriptus sum ibique per quinque semestria versatus sum. Vere anni LXXXVIII iterum in tabulas civium universitatis Berolinensis relatus universitatis laboratorium physicum, cui praeest vir illustrissimus Kundt, per duos annos frequentavi.

Docuerunt me viri clarissimi:

Vratislaviae: Dilthey, Dorn, Meyer, Rosanes, Schroeter.

Palatii: Cantor, Fuchs.

Berolini: Dieterici, Fuchs, Glan, v. Helmholtz, Hettner, Hofmann, Kirchhoff, Kronecker, Kummer, Kundt, Paulsen, Peters, Stenger, Wangerin, Weierstrass, Westermaier, Zeller.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas.